

Allegato 7A

Studio sulle Emissioni
Diffuse e Fuggitive di
Stabilimento

03 marzo 2010

MARCHI INDUSTRIALE SPA

IPPC

DETERMINAZIONE DELLE EMISSIONI DIFFUSE E FUGGITIVE

03 marzo 2010

Indice

0.	INTRODUZIONE.....	3
0.1	DEFINIZIONI.....	3
0.2	SCOPO DEL LAVORO.....	4
1.	FASE 1 – IMPIANTO DI PRODUZIONE DELL’ACIDO SOLFORICO / OLEUM / LABS.....	5
1.1.	FUSIONE E STOCCAGGIO ZOLFO.....	6
1.1.1	Polvere di zolfo da movimentazione dello zolfo solido.....	6
1.2.	Emissione da flange gas SO ₂ /SO ₃	7
1.3.	Emissione da baderne su valvole gas SO ₂ /SO ₃	11
1.4.	Emissione da valvole di campionamento e spurgo gas SO ₂ /SO ₃	14
1.5.	Emissione da tenute su ventilatori gas SO ₂ /SO ₃	17
1.6.	Emissione da baderne su pompe acido e oleum(gas SO ₂ /SO ₃ e liquido).....	20
1.7.	Emissione da serbatoi acido solforico (liquido).....	21
1.8.	Emissione da connessioni flangiate su linee e serbatoi Oleum (gas SO ₃ e liquido).....	22
1.9.	Emissione operazioni di carico Oleum (gas SO ₃ e liquido).....	25
1.10.	Emissione da serbatoi stoccaggio LAS (liquido).....	26
1.11.	Riepilogo EF / ED da fase 1.....	27
2.	FASE 2 – IMPIANTO PRODUZIONE ACIDO CLORIDRICO E SOLFATO DI POTASSIO.....	28
2.1.	Emissione da flange HCl soluzione.....	29
2.2.	Emissione diffuse/fuggitive interno al fabbricato forni.....	32
2.3.	Emissione diffuse/fuggitive dai tini di reparto.....	33
2.4.	Emissione da serbatoi stoccaggio acido cloridrico (gas HCl e liquido).....	34
2.5.	Emissione operazioni di carico HCl in autobotte (gas e liquido).....	36
2.6.	Polveri KCl / K ₂ SO ₄ da movimentazione sfusi sotto i capannoni.....	37
2.7.	Riepilogo EF / ED da fase 2.....	39
3.	FASE 3 – IMPIANTO PRODUZIONE POLICLORURO DI ALLUMINIO 18%.....	40
3.1.	Emissione da flange HCl linee di trasferimento.....	41
3.2.	Emissione da flange reattori nella fase in pressione.....	41
3.3.	Emissione polveri da movimentazione allumina.....	44
3.4.	Emissione da operazioni di carico.....	44
3.7.	Riepilogo EF / ED da fase 3.....	45
4.	FASE 4 – IMPIANTO PRODUZIONE POLICLORURO DI ALLUMINIO 10%.....	46
5.	ATTIVITA’ CONNESSE.....	46
6.	CONCLUSIONI.....	47

03 marzo 2010

0. INTRODUZIONE

0.1 DEFINIZIONI

Emissioni convogliate – Emissioni di inquinante nell'ambiente attraverso ogni tipo di condotto, indipendentemente dalla forma della sezione trasversale. La possibilità di misurare le portate e le concentrazioni è determinante per decidere se un'emissione è convogliata.

Emissioni fuggitive EF – Emissioni nell'ambiente risultanti da una perdita graduale di tenuta di una parte delle apparecchiature designate a contenere un fluido (gassoso o liquido), questo è causato generalmente da una differenza di pressione e dalla perdita risultante. Esempi di emissioni fuggitive includono perdite da una flangia, da una pompa o da una parte delle apparecchiature e perdite dai depositi di prodotti gassosi o liquidi.

Emissioni diffuse ED – Emissioni derivanti da un contatto diretto di sostanze volatili o polveri leggere con l'ambiente, in condizioni operative normali di funzionamento. Queste possono essere causate:

- dalle caratteristiche intrinseche delle apparecchiature (es. filtri, essiccatoi ...)
- dalle condizioni operative (es. durante il trasferimento di materiale da autocisterne)
- dal tipo di operazione (es. attività di manutenzione)
- da scarichi graduali in altro comparto ambientale (es. acque di raffreddamento o acque di scarico).

Le fonti di emissioni diffuse possono avere origine puntuale, lineare, di superficie o di volume. I diversi tipi di emissione all'interno di un edificio sono normalmente considerate diffuse, mentre lo scarico da un sistema di ventilazione viene considerato come emissione convogliata.

Esempi di emissioni diffuse sono quelle generate dallo sfiato conseguente alle operazioni di carico e scarico da aree di stoccaggio, anche di materiale allo stato solido accumulato all'aperto, da bacini di separazione nelle raffinerie di petrolio, da sfiati, da portelli di carico/scarico nelle cokerie, da emissione di mercurio dalle celle di elettrolisi, e quelle originate da processi che utilizzano solventi, ecc.

03 marzo 2010

0.2 SCOPO DEL LAVORO

Scopo del presente lavoro è il computo delle emissioni diffuse e fuggitive dello Stabilimento mediante le migliori metodologie disponibili di indagine, misura e calcolo.

Per ogni punto individuato, fonte di EDF, verrà descritta la metodologia di raccolta dei dati, il metodo di calcolo ed eventuali osservazioni inerenti l'attendibilità dei valori risultanti.

03 marzo 2010

1. FASE 1 – IMPIANTO DI PRODUZIONE DELL'ACIDO SOLFORICO / OLEUM / LABS

Prodotti trattati e possibili inquinanti

Zolfo, Anidride solforosa, Anidride solforica, Acido solforico, Oleum, Acido dodecil benzen solfonico (LABS), Dodecil benzene, Idrogeno solforato.

Variabili di processo fondamentali:

Pressione massima dei gas: 0,45 bar(g) (gas SO₂/SO₃)

Pressione massima dei liquidi: 3 bar(g) (acido solforico ed oleum)

Temperature massime dei gas: 630°C (gas SO₂/SO₃)

Temperature massime dei liquidi: 95°C (acido solforico)

Azioni in atto per ridurre lo scenario emissivo:

Di seguito vengono elencate le azioni in atto al momento della redazione del presente studio:

- esistenza di un programma specifico di ispezione, manutenzione e sostituzione di apparecchi, linee, guarnizioni, ecc. (programma RegMan);
- possibilità di convogliamento delle emissioni fuggitive al sistema di trattamento gas di coda;
- le fonti di emissione diffusa importanti sono convogliate in continuo al sistema di trattamento dei gas;
- controllo continuo dello stato delle emissioni ad opera degli operatori;
- rilevatori di SO₂ posti attorno all'impianto;
- pH metri nei bacini di contenimento dei serbatoi e nei cunicoli per segnalare prontamente eventuali perdite di oleum (e quindi rilascio di SO₃ gas);
- operazioni di manutenzione avvengono sempre con sezioni bonificate e dove applicabile sotto aspirazione.
- Materiali, giunti di tenuta e tenute sono scelti in base alle migliori tecnologie disponibili (letteratura: Handbook of sulphuric acid Manufacturing; fornitori con esperienza nel settore: Ballestra e MECS per tecnologie, Lewis e Glynwed per le pompe, Garlock per guarnizioni e valvole a farfalla, ecc.)

03 marzo 2010

1.1. FUSIONE E STOCCAGGIO ZOLFO

La sezione di scarico, fusione e filtrazione dello zolfo è composta essenzialmente dalle seguenti fasi:

- movimentazione zolfo solido mediante pala meccanica (ED polvere)
- scarico zolfo solido nella fossa di fusione (ED polvere)
- scarico zolfo fuso nella fossa di fusione (ED H₂S captata da sistema di aspirazione e trattamento gas)
- fusione / filtrazione in circuito chiuso (ED H₂S captata da sistema di aspirazione e trattamento gas)
- stoccaggio dello zolfo fuso

Per questa sezione sono state valutate le seguenti fonti di emissione diffusa:

- Polvere di zolfo derivante dalla movimentazione del solido

1.1.1 Polvere di zolfo da movimentazione dello zolfo solido

I dati disponibili per la stima delle ED dello zolfo solido sono le indagini ambientali effettuate in questa zona che riportano una concentrazione media negli ultimi anni pari a 0,13 mg/m³.

Si stima la portata dell'aria mediante il "calcolo della ventilazione naturale per effetto della spinta del vento [guida CEI 31-35, par. GB.6.2, formula 6.2.1] e, senza considerare fattori di riduzione dovuti all'ambiente circostante, si applica una velocità del vento:

$$w = 0,5 \text{ m/s, velocità del vento}$$

$$A = H \times 6 \times 40 \text{ (metà perimetro aperto)} = 240 \text{ m}^2$$

$$Q_{aw} = 0,025 \times A \times w = 3 \text{ m}^3/\text{s, portata d'aria}$$

Dunque la portata di polveri emessa risulterà pari a:

$$m = Q_{aw} \times C = 3 \times 0,13 = 0,39 \text{ mg/s} = 3,9 \times 10^{-7} \text{ kg/s} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ kg/h}$$

e considerando cautelativamente la concentrazione costante per 8760 ore/anno:

$$\underline{ED = 8760 \times 1,4 \times 10^{-3} = 12 \text{ kg/anno}}$$

03 marzo 2010

1.2. Emissione da flange gas SO₂/SO₃

Per il computo delle emissioni dagli accoppiamenti flangiati è stata fatta una campagna di monitoraggio seguendo per quanto possibile il metodo riportato al par. 4.2 della linea guida EPA-435/R-95-017 novembre 1995.

Il valore medio risultante dai campionamenti fatti è stato confrontato con i valori che generalmente si trovano in letteratura per verificare l'applicabilità o meno dei modelli proposti (es. fattori di emissione).

<i>Riferimento</i>	<i>Valore</i>	<i>Valore corretto</i>
CEI 31-35 1999-01, tab. GB 3.2.1, emissioni strutturali - dati statistici, per connessioni flangiate convoglianti gas.	1,9 10 ⁻⁸ kg/s di gas	1,9 10 ⁻⁸ x 0,225 = 4,3 10 ⁻⁹ kg/s SO ₂
EPA-435/R-95-017 novembre 1995, average emission factors, per connessioni convoglianti gas, tab 2-4 (valori per composti organici)	2 10 ⁻⁴ kg/h = 5.6 10 ⁻⁸ kg/s	5,6 10 ⁻⁸ x 0,225 = 1,3 10 ⁻⁸ kg/s SO ₂
Misure Marchi		1,7 10 ⁻² kg/y = 5,4 10 ⁻¹⁰ kg/s come SO ₂

Risulta chiaro dai dati in tabella che applicare i fattori di emissione al caso specifico potrebbe portare ad una sovrastima delle emissioni.

Per la stima delle emissioni “fisiologiche” (ED), non essendo possibile un monitoraggio puntuale su tutte le sorgenti di potenziale emissione, è stato seguito un metodo sviluppato internamente e di seguito descritto che tiene conto dei tre fattori principali che determinano la portata di emissione:

- il diametro dell'accoppiamento flangiato
- la pressione interna del processo
- la concentrazione dell'inquinante (SO₂ + SO₃)

La correlazione semiempirica utilizzata deriva dalle seguenti considerazioni.

La portata specifica di emissione di SO_x è legata in modo proporzionale ai seguenti contributi:

- direttamente proporzionale alla circonferenza della flangia, L, m
- direttamente proporzionale alla concentrazione, C, %
- direttamente proporzionale alla pressione, P, bar(a)
- inversamente proporzionale alla T^{0,5}, K

03 marzo 2010

- direttamente proporzionale al $M^{0,5}$, kg/kmol
- inoltre essendo un efflusso subsonico (si veda calcoli più avanti) e considerando costante il rapporto tra i calori specifici del gas (γ), sarà direttamente proporzionale ai seguenti termini del rapporto critico di flusso (ϕ):

$$\left(\frac{P_a}{P}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \left[1 - \left(\frac{P_a}{P}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]^{0,5}$$

La correlazione individuata è:

$$Q = k L C \frac{P}{\left(\frac{T}{M}\right)^{0,5}} \left(\frac{P_a}{P}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \left[1 - \left(\frac{P_a}{P}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]^{0,5}$$

Dai dati di campionamento si è ricercata la costante k mediando i valori sperimentali

<i>analisi</i>	<i>P</i>	<i>L</i>	<i>C</i>	<i>T</i>	<i>γ</i>	<i>MW</i>	<i>k</i>
<i>kg/anno</i>	<i>bar(a)</i>	<i>m</i>	<i>%</i>	<i>K</i>		<i>kg/kmol</i>	
0,004	1,1	2,826	22,5	473	1,34	34	1,48 10 ⁻³
0,025	1,1	2,826	22,5	473	1,34	34	9,26 10 ⁻³
0,009	1,1	2,826	22,5	473	1,34	34	3,33 10 ⁻³
0,012	1,4	1,57	22,5	873	1,34	34	5,52 10 ⁻³
0,037	1,4	1,57	22,5	873	1,34	34	1,70 10 ⁻²
							media 7,33 10 ⁻³ Max. 1,7 10 ⁻²

Si può notare che l'ordine di grandezza della costante k risulta essere lo stesso per le varie analisi tranne che per l'ultima la quale comunque è stata inserita nella media per aumentarne il valore ottenendo un dato cautelativo.

La correlazione è stata applicata ad un totale di 95 flange da DN100 a DN800 con P da 1,04 a 1,4 bar(a) e concentrazione totale di SO₂ + SO₃ variabile da 0,1 a 22,5% in peso espresso tutto come SO₂. Di seguito il risultato complessivo per tutte le flange gas applicando il valore massimo di k:

$$\underline{\text{ED accoppiamenti} = 3 \text{ kg/anno}}$$

Per il computo delle EF da flange si è proceduto ad una analisi statistica delle perdite dagli accoppiamenti flangiati, ai tempi di intervento prima di convogliare il flusso nel sistema di trattamento delle emissioni fuggitive e quindi al calcolo della portata emessa considerando un foro 22.03.2010 - emissione documento definitivo

03 marzo 2010

equivalente. EF da operazioni di manutenzione risultano assenti in quanto la fase di manutenzione avviene con impianto bonificato oppure con impianto sotto aspirazione.

- Statisticamente negli ultimi anni da accoppiamenti flangiati si sono verificate mediamente 2 perdite l'anno in occasione di riavvii di impianto.
- Il tempo di intercetto della perdita e convogliamento nel sistema di trattamento delle emissioni varia da qualche minuto fino al massimo di 2 ore (in questo intervallo di tempo operatore e/o assistente in turno hanno effettuato una verifica dell'impianto). Per cautela si manterranno le 2 ore per il calcolo.
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.3.1. – stima delle dimensioni dei fori di emissione dovuti a guasti – il foro equivalente ipotizzabile in una flangia metallica ondulata con inserto in grafite è calcolabile come spessore di 0,05 mm moltiplicato per lo spazio che intercorre tra due bulloni successivi, che per una flangia DN800 PN10 risulta essere circa 124 mm; da cui la sezione del foro presa in considerazione è di 6,2 mm² (importante: non sono stati presi in considerazione fattori di riduzione di sezione come invece viene consigliato dalla guida; la guida consiglia valori di 0,25 mm² se si considera che la perdita all'inizio non risulta essere “grave”).
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.4.1. – portata di gas in singola fase – viene quantifica l'emissione.

- o Definisco il flusso mediante la relazione:

$$\frac{P_a}{P} \leq \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

- o $P_a/P = 101325 / 141325 = 0,727$
- o $\gamma = 1.34$
- o L'espressione a destra vale = 0,539
- o dunque la relazione non è verificata: il regime non è turbolento ed il flusso è subsonico
- o Calcolo il rapporto critico:

$$\varphi = \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot \left[1 - \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right]^{0,5} \cdot \left[\left(\frac{2}{\gamma - 1} \right) \cdot \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\beta} \right]^{0,5}$$

Dove:

$$\beta = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}$$

03 marzo 2010

- $\beta = 6,88$
- $\varphi = 0,93$
- Calcolo Q_g mediante la:

$$Q_g = \varphi \cdot c \cdot A \left[\gamma \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^\beta \right]^{0,5} \frac{P}{\left(R \frac{T}{M} \right)^{0,5}}$$

Dove:

$c = 0,8$ (fattore di efflusso)

$A = 6,2 \text{ mm}^2 = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$

$T = 673 \text{ K}$ (temperatura di efflusso)

$P = 141325 \text{ Pa}$

$R = 8314 \text{ J/kmol.K}$

$M = 34 \text{ kg/kmol}$ (massa molare media del gas che fluisce)

$Q_g = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$ di gas

Considerando la composizione di SO_2 pari al 22,5% in peso:

$Q_g = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$ di SO_2

- L'emissione fuggitiva annua stimata risulta:

$$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s} \times 120 \text{ s/occ} \times 2 \text{ occ/anno} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ kg/anno}$$

Risultati

Accoppiamenti flangiati gas $\text{SO}_2 / \text{SO}_3$:

$$\underline{\underline{ED = 3 \text{ kg/anno}}}$$

$$\underline{\underline{EF = 6 \cdot 10^{-2} \text{ kg/anno}}}$$

03 marzo 2010

1.3. Emissione da baderne su valvole gas SO₂/SO₃

Per il computo delle emissioni dalle baderne delle valvole gas è stata fatta una campagna di monitoraggio seguendo per quanto possibile il metodo riportato al par. 4.2 della linea guida EPA-435/R-95-017 novembre 1995.

Il valore risultante dai campionamenti fatti è stato confrontato con i valori che generalmente si trovano in letteratura per verificare l'attendibilità dei dati e dei metodi applicandoli ad un caso specifico.

<i>Riferimento</i>	<i>Valore</i>	<i>Valore corretto</i>
CEI 31-35 1999-01, tab. GB 3.2.1, emissioni strutturali - dati statistici, per "ogni altro componente".	1,5 10 ⁻⁶ kg/s di gas	1,5 10 ⁻⁶ x 0,225 = 3,4 10 ⁻⁷ kg/s SO ₂
EPA-435/R-95-017 novembre 1995, average emission factors, per "altri componenti", tab 2-4 (valori per composti organici)	8,8 10 ⁻³ kg/h = 2,44 10 ⁻⁶ kg/s	2,44 10 ⁻⁶ x 0,225 = 5,5 10 ⁻⁷ kg/s SO ₂
Misure Marchi		7 10 ⁻¹⁰ kg/s come SO ₂

Per la stima delle emissioni "fisiologiche" (ED), si è seguito lo stesso metodo applicato per il caso delle flange.

Il risultato è riportato nella seguente tabella:

<i>analisi</i>	<i>P</i>	<i>L</i>	<i>C</i>	<i>T</i>	<i>γ</i>	<i>MW</i>	<i>k</i>
<i>kg/anno</i>	<i>bar(a)</i>	<i>m</i>	<i>%</i>	<i>K</i>		<i>kg/kmol</i>	
0,021	1,1	0,2512	22,5	473	1,3	34	9,20 10 ⁻²
0,005	1,1	0,2512	22,5	473	1,3	34	2,17 10 ⁻²
							media 5,6 10 ⁻² Max. 9,2 10 ⁻²

La correlazione è stata applicata ad un totale di 14 baderne di valvole da DN200 a DN1200 con P da 1,04 a 1,4 bar(a) e concentrazione totale di SO₂ + SO₃ variabile da 0,1 a 22,5% in peso espresso tutto come SO₂. Di seguito il risultato applicando il valore massimo di k:

$$\underline{ED \text{ accoppiamenti} = 0,3 \text{ kg/anno}}$$

03 marzo 2010

Per il computo delle EF da baderne gas si è proceduto ad una analisi statistica delle perdite da questi elementi, ai tempi di intervento prima di convogliare il flusso nel sistema di trattamento delle emissioni fuggitive e quindi al calcolo della portata emessa considerando un foro equivalente. EF da operazioni di manutenzione risultano assenti in quanto la fase di manutenzione avviene con impianto bonificato oppure con impianto sotto aspirazione.

- Statisticamente negli ultimi anni da baderne su valvole gas si sono verificate mediamente 1 perdita l'anno.
- Il tempo di intercetto della perdita e convogliamento nel sistema di trattamento delle emissioni varia da qualche minuto fino al massimo a 2 ore (in questo intervallo di tempo operatore e/o assistente in turno hanno effettuato una verifica dell'impianto). Per cautela si manterranno le 2 ore per il calcolo.
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.3.1. – stima delle dimensioni dei fori di emissione dovuti a guasti – la sezione del foro equivalente ipotizzabile in una baderna di diametro inferiore a 150 mm risulta essere pari a 0,25 mm² (equivalente ad un foro di diametro 0,55 mm circa). In via del tutto cautelativa si ipotizza un foro delle dimensioni di 2 mm avente una superficie pari a 3,14 mm².
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.4.1. – portata di gas in singola fase – viene quantifica l'emissione.

- o Definisco il flusso mediante la relazione:

$$\frac{P_a}{P} \leq \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

- o $P_a/P = 101325 / 141325 = 0,727$
- o $\gamma = 1.34$
- o L'espressione a destra vale = 0,539
- o dunque la relazione non è verificata: il regime non è turbolento ed il flusso è subsonico
- o Calcolo il rapporto critico:

$$\varphi = \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot \left[1 - \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right]^{0,5} \cdot \left[\left(\frac{2}{\gamma - 1} \right) \cdot \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\beta} \right]^{0,5}$$

Dove:

$$\beta = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}$$

03 marzo 2010

- $\beta = 6,88$
- $\varphi = 0,93$
- Calcolo Q_g mediante la:

$$Q_g = \varphi \cdot c \cdot A \left[\gamma \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^\beta \right]^{0,5} \frac{P}{\left(R \frac{T}{M} \right)^{0,5}}$$

Dove:

$c = 0,8$ (fattore di efflusso)

$A = 3,14 \text{ mm}^2 = 3,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$

$T = 673 \text{ K}$ (temperatura di efflusso)

$P = 141325 \text{ Pa}$

$R = 8314 \text{ J/kmol.K}$

$M = 34 \text{ kg/kmol}$ (massa molare media del gas che fluisce)

$Q_g = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$ di gas

Considerando la composizione di SO_2 pari al 22,5% in peso:

$Q_g = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$ di SO_2

- L'emissione fuggitiva annua stimata risulta:

$$1,3 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s} \times 120 \text{ s/occ} \times 1 \text{ occ/anno} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ kg/anno}$$

Risultati

Baderne gas $\text{SO}_2 / \text{SO}_3$:

ED = 0,3 kg/anno

EF = $1,6 \cdot 10^{-2}$ kg/anno

03 marzo 2010

1.4. Emissione da valvole di campionamento e spurgo gas SO₂/SO₃

Per il computo delle emissioni da valvole di campionamento e spurgo gas è stata fatta una campagna di monitoraggio seguendo per quanto possibile il metodo riportato al par. 4.2 della linea guida EPA-435/R-95-017 novembre 1995.

Il valore risultante dai campionamenti fatti è stato confrontato con i valori che generalmente si trovano in letteratura per verificare l'attendibilità dei dati e dei metodi applicandoli ad un caso specifico.

<i>Riferimento</i>	<i>Valore</i>	<i>Valore corretto</i>
CEI 31-35 1999-01, tab. GB 3.2.1, emissioni strutturali - dati statistici, per "ogni altro componente".	5,6 10 ⁻⁸ kg/s di gas	5,6 10 ⁻⁸ x 0,225 = 1,3 10 ⁻⁸ kg/s SO ₂
EPA-435/R-95-017 novembre 1995, average emission factors, per "altri componenti", tab 2-4 (valori per composti organici)	8,8 10 ⁻³ kg/h = 2,44 10 ⁻⁶ kg/s	2,44 10 ⁻⁶ x 0,225 = 5,5 10 ⁻⁷ kg/s SO ₂
Misure Marchi		2 10 ⁻¹⁰ kg/s come SO ₂

Per il computo delle emissioni fisiologiche (ED) per questi elementi sono stati fatti 6 campionamenti riscontrando emissioni nulle tranne in un caso dove è stato trovato 2 10⁻¹⁰ kg/s.

Il risultato è che per questa tipologia di elementi ED = 0.

Per il computo delle EF da valvole di spurgo e campionamento gas si è proceduto ad una analisi statistica delle perdite da questi elementi, ai tempi di intervento prima di convogliare il flusso nel sistema di trattamento delle emissioni fuggitive e quindi al calcolo della portata emessa considerando un foro equivalente. EF da operazioni di manutenzione risultano assenti in quanto la fase di manutenzione avviene con impianto bonificato oppure con impianto sotto aspirazione.

- Statisticamente negli ultimi anni da questi elemento si sono verificate mediamente 10 perdite l'anno.
- Il tempo di intercetto della perdita e convogliamento nel sistema di trattamento delle emissioni varia da qualche minuto ad al massimo 2 ore (in questo intervallo di tempo

03 marzo 2010

operatore e/o assistente in turno hanno effettuato una verifica dell'impianto). Per cautela si manterranno le 2 ore per il calcolo.

- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.3.1. – stima delle dimensioni dei fori di emissione dovuti a guasti – la sezione del foro equivalente in una valvola di dreno o di campionamento può essere ipotizzata pari alla sezione derivante da 1/10 del diametro della valvola ([A] 3,14 mm² per DN20, [B] 20 mm² per DN50)
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.4.1. – portata di gas in singola fase – viene quantifica l'emissione.
 - o Definisco il flusso mediante la relazione:

$$\frac{P_a}{P} \leq \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

- o $P_a/P = 101325 / 141325 = 0,727$
- o $\gamma = 1.34$
- o L'espressione a destra vale = 0,539
- o dunque la relazione non è verificata: il regime non è turbolento ed il flusso è subsonico
- o Calcolo il rapporto critico:

$$\varphi = \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot \left[1 - \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right]^{0,5} \cdot \left[\left(\frac{2}{\gamma - 1} \right) \cdot \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\beta} \right]^{0,5}$$

Dove:

$$\beta = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}$$

- o $\beta = 6,88$
- o $\varphi = 0,93$
- o Calcolo Qg mediante la:

$$Q_g = \varphi \cdot c \cdot A \left[\gamma \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\beta} \right]^{0,5} \frac{P}{\left(R \frac{T}{M} \right)^{0,5}}$$

Dove:

$c = 0,8$ (fattore di efflusso)

$A[1] = 3,14 \text{ mm}^2 = 3,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ $A[2] = 20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$

$T = 300 \text{ K}$ (temperatura di efflusso)

03 marzo 2010

$$P = 141325 \text{ Pa}$$

$$R = 8314 \text{ J/kmol.K}$$

$$M = 34 \text{ kg/kmol (massa molare media del gas che fluisce)}$$

$$Qg = 262 \text{ A} = [\text{A}] 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s di SO}_2 \quad [\text{B}] 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s di SO}_2$$

Considerando la composizione di SO₂ pari al 22,5% in peso:

$$Qg = [\text{A}] 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s di SO}_2 \quad [\text{B}] 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s di SO}_2$$

- L'emissione fuggitiva annua stimata risulta:

[A] valvole DN20:

$$1,9 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s} \times 120 \text{ s/occ} \times 10 \text{ occ/anno} = 0,23 \text{ kg/anno}$$

[B] valvole DN50:

$$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s} \times 120 \text{ s/occ} \times 10 \text{ occ/anno} = 1,4 \text{ kg/anno}$$

$$\text{Totale} = 1,6 \text{ kg/anno}$$

Risultati

Baderne gas SO₂ / SO₃:

$$\underline{\text{ED}} = \underline{\hspace{10em} 0 \hspace{10em}} \underline{\text{ kg/anno}}$$

$$\underline{\text{EF}} = \underline{\hspace{10em} 1,6 \hspace{10em}} \underline{\text{ kg/anno}}$$

03 marzo 2010

1.5. Emissione da tenute su ventilatori gas SO₂/SO₃

Per il computo delle emissioni dalle tenute dei ventilatori gas è stata fatta una campagna di monitoraggio seguendo per quanto possibile il metodo riportato al par. 4.2 della linea guida EPA-435/R-95-017 novembre 1995.

Il valore risultante dai campionamenti fatti è stato confrontato con i valori che generalmente si trovano in letteratura per verificare l'attendibilità dei dati e dei metodi applicandoli ad un caso specifico.

<i>Riferimento</i>	<i>Valore</i>	<i>Valore corretto</i>
CEI 31-35 1999-01, tab. GB 3.2.1, emissioni strutturali - dati statistici, per "ogni altro componente".	1,5 10 ⁻⁶ kg/s di gas	1,5 10 ⁻⁶ x 0,225 = 3,4 10 ⁻⁷ kg/s SO ₂
EPA-435/R-95-017 novembre 1995, average emission factors, per "altri componenti", tab 2-4 (valori per composti organici)	8,8 10 ⁻³ kg/h = 2,44 10 ⁻⁶ kg/s	2,44 10 ⁻⁶ x 0,225 = 5,5 10 ⁻⁷ kg/s SO ₂
Misure Marchi		ED: 0 kg/s come SO ₂ EF ^(*) : 2 10 ⁻¹⁰ kg/s SO ₂ (*): misura effettuata durante una emissione fuggitiva dal ventilatore K3.

I campionamenti dimostrano che le tenute dei ventilatori non emettono quantità significative di gas e questo dovuto al fatto che le tenute sono flussate con aria oppure mantenute in aspirazione dallo stesso ventilatore. Il risultato è che ED sono nulle per questi elementi.

Per il computo delle EF dalle tenute dei ventilatori si è proceduto ad una analisi statistica delle perdite da questi elementi, ai tempi di intervento prima di convogliare il flusso nel sistema di trattamento delle emissioni fuggitive e quindi al calcolo della portata emessa considerando un foro equivalente.

- Statisticamente negli ultimi anni da questi elementi si sono verificate mediamente 1 perdita l'anno.
- Il tempo di intercetto e riparazione della perdita può andare da un minimo di qualche ora ad un massimo di 1 giorno (tempo per programmare una fermata). Per cautela si considera un giorno.

03 marzo 2010

- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.3.1. – stima delle dimensioni dei fori di emissione dovuti a guasti – la sezione del foro equivalente in una tenuta a labirinto è proporzionale al quadrato del diametro dell'albero. Con albero da 150 mm di diametro la guida considera 250 mm². Con albero da 50 mm (diametro medio degli alberi dei ventilatori in stabilimento) avremo:
 - Foro eq = 250 x 50² / 150² = 30 mm²
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.4.1. – portata di gas in singola fase – viene quantifica l'emissione.

- Definisco il flusso mediante la relazione:

$$\frac{P_a}{P} \leq \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

- Pa/P = 101325 / 141325 = 0,727
- $\gamma = 1.34$
- L'espressione a destra vale = 0,539
- dunque la relazione non è verificata: il regime non è turbolento ed il flusso è subsonico
- Calcolo il rapporto critico:

$$\varphi = \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot \left[1 - \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right]^{0,5} \cdot \left[\left(\frac{2}{\gamma - 1} \right) \cdot \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\beta} \right]^{0,5}$$

Dove:

$$\beta = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}$$

- $\beta = 6,88$
- $\varphi = 0,93$
- Calcolo Q_g mediante la:

$$Q_g = \varphi \cdot c \cdot A \left[\gamma \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\beta} \right]^{0,5} \frac{P}{\left(R \frac{T}{M} \right)^{0,5}}$$

Dove:

c = 0,8 (fattore di efflusso)

A = 30 10⁻⁶ m²

T = 300 K (temperatura di efflusso)

03 marzo 2010

$$P = 141325 \text{ Pa}$$

$$R = 8314 \text{ J/kmol.K}$$

$$M = 34 \text{ kg/kmol (massa molare media del gas che fluisce)}$$

$$Q_g = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s di SO}_x$$

- L'emissione fuggitiva annua stimata risulta:

$$5,8 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s} \times 86400 \text{ s/occ} \times 1 \text{ occ/anno} = 5 \text{ kg/anno}$$

Risultati

Tenute ventilatori gas SO₂ / SO₃:

$$\underline{ED = 0 \text{ kg/anno}}$$

$$\underline{EF = 5 \text{ kg/anno}}$$

03 marzo 2010

1.6. Emissione da baderne su pompe acido e oleum(gas SO₂/SO₃ e liquido)

Fase gas:

In numero di pompe con baderna installate in stabilimento per il trasferimento di acido solforico ed oleum risulta essere molto basso: totale 5 pompe. Le altre pompe sono a tenuta meccanica (tot. 6) e a trascinamento magnetico.

Cautelativamente possiamo considerare le pompe a tenuta meccanica come pompe a baderna. Le pompe a trascinamento magnetico, per la caratteristica intrinseca, non verranno computate.

Dai campionamenti fatti le ED “fisiologiche” per questi elementi risultano essere al massimo pari a $1,3 \cdot 10^{-2}$ kg/anno/elemento. Su un totale di 5+6 elementi abbiamo una

$$\underline{ED = 0,14 \text{ kg/anno.}}$$

I campionamenti dimostrano che le tenute delle pompe non emettono quantità significative di gas e questo dovuto al fatto che queste pompe ricadono in un programma di manutenzione preventiva (RegMan).

Per il computo delle EF dalle tenute gas si è proceduto ad una analisi statistica delle perdite da questi elementi. Statisticamente negli ultimi anni da tenute delle pompe non si sono verificate perdite grazie ad un piano di manutenzione programmata e verifica (RegMan). EF da operazioni di manutenzione risultano assenti in quanto la fase di manutenzione avviene con impianto bonificato oppure con impianto sotto aspirazione. Il risultato è che EF sono nulle per questi elementi.

Fase liquida:

Per le emissioni liquide si sottolinea che tutte le pompe sono installate in bacini di contenimento o poste in zone dove l'eventuale spanto è convogliato all'unità di trattamento degli effluenti liquidi di stabilimento. Le pompe sono inserite nel piano di controlli e manutenzioni (RegMan). Dunque emissioni diffuse e fuggitive liquide sono nulle.

03 marzo 2010

1.7. Emissione da serbatoi acido solforico (liquido)

Fase liquida:

Per le emissioni liquide si sottolinea che tutti i serbatoi sono dentro bacini di contenimento e l'eventuale spanto è convogliato all'unità di trattamento degli effluenti liquidi di stabilimento. I serbatoi ed i bacini di contenimento sono inseriti nel piano di controlli e manutenzioni (RegMan).

Dunque emissioni diffuse e fuggitive liquide sono nulle.

03 marzo 2010

1.8. Emissione da connessioni flangiate su linee e serbatoi Oleum (gas SO₃ e liquido)*Fase gas:*

I serbatoi di stoccaggio dell'oleum sono mantenuti in aspirazione mediante un ventilatore dedicato. Un controllo della pressione ne assicura una leggera depressione in ogni fase di trasferimento.

Per il computo delle emissioni dagli accoppiamenti flangati è stata fatta una campagna di monitoraggio seguendo per quanto possibile il metodo riportato al par. 4.2 della linea guida EPA-435/R-95-017 novembre 1995.

Il valore medio risultante dai campionamenti fatti è stato confrontato con i valori che generalmente si trovano in letteratura per verificare l'applicabilità o meno dei modelli proposti (es. fattori di emissione).

Riferimento	Valore
CEI 31-35 1999-01, tab. GB 3.2.1, emissioni strutturali - dati statistici, per connessioni flangiate convoglianti gas.	1,9 10 ⁻⁸ kg/s di gas
EPA-435/R-95-017 novembre 1995, average emission factors, per connessioni convoglianti gas, tab 2-4 (valori per composti organici)	2 10 ⁻⁴ kg/h = 5.6 10 ⁻⁸ kg/s
Misure Marchi	4 10 ⁻¹⁰ kg/s

Risulta chiaro dai dati in tabella che applicare i fattori di emissione al caso specifico potrebbe portare ad una sovrastima delle emissioni.

Per la stima delle emissioni “fisiologiche” (ED), non essendo possibile un monitoraggio puntuale su tutte le sorgenti di potenziale emissione, è stato applicato il valore più alto riscontrato dai campionamenti a tutti gli accoppianti flangati della fase gas di questa unità.

L'unità è composta da circa 50 collegamenti flangati DN100 sulla fase gas; ne risulta che applicando il valore di emissione trovato 4 10⁻¹⁰ kg/s alle 50 flange otteniamo

$$\underline{ED = 0,63 \text{ kg/anno di SO}_3}$$

03 marzo 2010

L'EF può avvenire dalla rottura di serbatoi oppure dalla perdita da un accoppiamento flangiato che può avvenire nella fase gas oppure nella fase liquida. Per l'EF di gas dall'evaporazione della fase liquida si veda il par. successivo. EF da operazioni di manutenzione risultano assenti in quanto la fase di manutenzione avviene con impianto bonificato oppure con impianto sotto aspirazione. Si conclude che EF gas da questa unità sono nulle.

Fase liquida:

Per la fase liquida l'ED risulta nulla mentre l'EF può derivare da versamenti di liquido nei bacini di contenimento convogliati all'unità di trattamento. Ne consegue che una EF della fase liquida determina solamente una EF gas per evaporazione.

Per il computo delle EF da flange si è proceduto ad una analisi statistica delle perdite dagli accoppiamenti flangiati, ai tempi di intervento prima di convogliare il flusso nel sistema di trattamento delle emissioni fuggitive e quindi al calcolo della portata emessa considerando un foro equivalente. EF da operazioni di manutenzione risultano assenti in quanto la fase di manutenzione avviene con impianto bonificato oppure con impianto sotto aspirazione.

- Statisticamente negli ultimi anni da accoppiamenti flangiati non si sono verificate perdite ma cautelativamente si computeranno nel seguito 2 perdite l'anno per apprezzarne l'eventuale peso.
- Il tempo di intercetto della perdita ed arresto dell'emissione, vista la presenza di pH metri allarmati e visto l'addestramento del personale può essere considerato di 10' per intercettazione e 20' per soppressione.
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.3.1. – stima delle dimensioni dei fori di emissione dovuti a guasti – il foro equivalente ipotizzabile in una flangia metallica con guarnizione classica risulta essere di 2,5 mm².
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.4.2.1 – portata di liquido – viene quantifica l'emissione; e secondo la formula 4.5.2 se ne calcola l'evaporazione per definire l'emissione gassosa.
 - o Portata di liquido che fluisce dal foro:

$$Q_t = c \cdot A \left[2 \cdot \rho_{liq} (P - P_a) \right]^{0.5}$$

dove:

$c = 0,8$, coefficiente di efflusso

$A = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$

$P = 401325 \text{ Pa(a)}$

$P_a = 101325 \text{ Pa(a)}$

22.03.2010 – emissione documento definitivo

03 marzo 2010

$$\rho_{\text{liq}} = 1850 \text{ kg/m}^3$$

Da cui: $Q_t' = 0,067 \text{ kg/s}$

- Quantità di liquido che fuoriesce fino all'intercettazione:

$$Q_t = 0,067 \times 60 \times 10' = 40 \text{ kg (22 litri)}$$

- Superficie della pozza considerando 5 mm di spessore:

$$S = 22 / 1000 / (5 \cdot 10^{-3}) = 4,4 \text{ m}^2$$

- Calcolo l'evaporazione mediante la formula 4.5.2:

$$Q_g = A \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot w^{0,78} \cdot r_{\text{eq}}^{-0,11} \frac{M \cdot P_a}{R \cdot T} \ln \left(1 + \frac{P_v}{P_a - P_v} \right)$$

dove:

$A = \text{area della pozza} = 4,4 \text{ m}^2$

$w = \text{velocità del vento} = 2 \text{ m/s}$

$r_{\text{eq}} = \text{raggio equivalente della pozza} = 1,18 \text{ m}$

$M = 80 \text{ kg/kmol}$

$T = 313 \text{ K}$

$P_v = \text{tensione di vapore della SO}_3 \text{ sull'oleum a } 40^\circ\text{C} = 2000 \text{ Pa}$

Da cui: $Q_g = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$

- Calcolo dell'EF annua da due perdite intercettate e sopresse in 30':

$$\underline{EF = 9,2 \cdot 10^{-4} * 60 * 30' * 2 = 3,3 \text{ kg/anno}}$$

03 marzo 2010

1.9. Emissione operazioni di carico Oleum (gas SO₃ e liquido)

La fase di carico avviene con aspirazione in circuito chiuso. L'operazione è presidiata dall'operatore ed esistono sistemi di blocco del carico che evitano la tracimazione di liquido. Ne consegue che ED di gas e di liquido sono nulle per questa unità.

Unica fonte di emissione è l'EF durante la fase di chiusura del boccaporto che segue la fase di carico. Questa fase prevede lo spostamento del sistema di aspirazione e la chiusura del boccaporto e dura al massimo 5 secondi.

Per il computo dell'EF da questa fase si stimerà l'emissione nei 5 secondi mediante le formule riportate nella guida CEI 31-35, par. GB.4.5.7 – *“Portata di evaporazione dalla superficie di un liquido non lambita dall'aria di ventilazione dell'ambiente in contenitore aperto avente l'area dell'apertura verso l'ambiente (B) minore dell'area della superficie del liquido (A) e la sezione (forma) del contenitore nel tragitto (h_d) da A a B che diminuisce costantemente.”*

$$Q_g = 28 \cdot c_d \frac{P_a \cdot 10^{-5}}{R \cdot T} \ln \left(\frac{P_a}{P_a - P_v} \right) \cdot M \cdot k_F$$

Dove:

c_d = coefficiente di diffusione SO₃ nell'aria = $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} = 0,05 \text{ m}^2/\text{h}$

k_F = fattore di forma che dipende dalla geometria del sistema

D_A = diametro equivalente della superficie del liquido dentro l'autobotte: ad autobotte piena possiamo considerare una superficie 6 m x 1 m = 6 m² avente diametro equivalente di 2,77 m

D_B = diametro del bocchello di carico = 0,6 m

h_D = distanza tra le due superfici = 0,5 m

Verifica: $h_D = 0,5 < (D_A - D_B)/4 = 0,54$? si.

Allora applico la

$$k_F = \frac{6,28}{(0,5 \cdot D_b)^{-1} - [(0,5 \cdot D_b) + (2 \cdot h_d)]^1}$$

$k_F = 2,5$

$Q_g = 2 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s}$

Considerando 5 operazioni al giorno per 5 gg/settimana per 50 settimana / anno:

$$\underline{\underline{EF = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ kg/anno}}}$$

03 marzo 2010

1.10. Emissione da serbatoi stoccaggio LAS (liquido)

Fase liquida:

Per le emissioni liquide si sottolinea che tutti i serbatoi sono dentro bacini di contenimento e l'eventuale spanto è confinato. I serbatoi ed i bacini di contenimento sono inseriti nel piano di controlli e manutenzioni (RegMan). Dunque emissioni diffuse e fuggitive liquide sono nulle.

03 marzo 2010

1.11. Riepilogo EF / ED da fase 1

<i>Pos.</i>	<i>DESCRIZIONE</i>	<i>TIPO</i>	<i>STATO</i>	<i>EMISSIONE</i>	<i>Kg/anno Parte storica (2009)</i>	<i>Kg/anno alla cap produttiva</i>
1.1.1	Movimentazione zolfo solido sotto capannone	Polvere zolfo	G/S	D	12,0	12,0
1.2	Flange gas	SOx	G	D	3,00	3,00
				F (*)	0,06	0,06
1.3	Baderne valvole gas	SOx	G	D	0,30	0,30
				F (*)	0,02	0,02
1.4	Valvole campionamento gas	SOx	G	D	0,00	0,00
				F (*)	1,60	1,60
1.5	Tenute ventilatori	SOx	G	D	0,00	0,00
				F (*)	5,00	5,00
1.6	Tenute a baderna pompe	SOx	G	D	0,14	0,14
				F	0,00	0,00
		H2SO4	L	D	0,00	0,00
				F	0,00	0,00
1.7	Serbatoi H2SO4	H2SO4	L	D	0,00	0,00
				F	0,00	0,00
1.8	Connessioni flangiate linee e serbatoi oleum	SOx	G	D	0,63	0,63
				F	0,00	0,00
		SOx	L->G	D	0,00	0,00
				F (*)	3,30	3,30
1.9	Carico oleum	SOx	G	D	0,00	0,00
				F	0,02	0,02
		SOx	L->G	D	0,00	0,00
				F	0,00	0,00
1.10	Serbatoi LAS	LAS	L	D	0,00	0,00
				F	0,00	0,00

(*) emissione stimata in base a frequenze di accadimento.

03 marzo 2010

2. FASE 2 – IMPIANTO PRODUZIONE ACIDO CLORIDRICO E SOLFATO DI POTASSIO

Prodotti trattati e possibili inquinanti

Acido solforico (l), Acido cloridrico (l,g), solfato di potassio (s), cloruro di potassio (s).

Variabili di processo fondamentali:

Pressione massima dei gas: 0,0 bar(g) (gas HCl)

Pressione massima dei liquidi: 3 bar(g) (acido cloridrico)

Temperature massime dei gas: 580°C (gas HCl)

Temperature massime dei liquidi: 60°C (acido cloridrico)

Azioni in atto per ridurre lo scenario emissivo:

Di seguito vengono elencate le azioni in atto al momento della redazione del presente studio:

- presenza di un programma specifico di ispezione, manutenzione e sostituzione di apparecchi, linee, guarnizioni, ecc. (programma RegMan) che per questo impianto è in fase di sviluppo;
- la maggior parte delle operazioni nella fase gas sono in depressione;
- le fonti di emissione diffusa importanti sono convogliate in continuo ad un sistema dedicato di trattamento dei gas ed delle polveri;
- controllo continuo dello stato delle emissioni ad opera degli operatori;
- rilevatori di HCl gas dislocati in impianto e attorno al parco serbatoi;
- le operazioni di manutenzione avvengono con impianto bonificato e dove possibile sotto aspirazione.
- Utilizzo di guarnizioni certificate e dove possibile pompe a trascinamento magnetico per evitare tenute meccaniche ed a baderna.

03 marzo 2010

2.1. Emissione da flange HCl soluzione

Per il computo delle emissioni dagli accoppiamenti flangiati è stata fatta una campagna di monitoraggio seguendo per quanto possibile il metodo riportato al par. 4.2 della linea guida EPA-435/R-95-017 novembre 1995.

Il valore medio risultante dai campionamenti fatti è stato confrontato con i valori che generalmente si trovano in letteratura per verificare l'applicabilità o meno dei modelli proposti (es. fattori di emissione).

<i>Riferimento</i>	<i>Valore</i>
CEI 31-35 1999-01, tab. GB 3.2.1, emissioni strutturali - dati statistici, per connessioni flangiate convoglianti gas.	$1,9 \cdot 10^{-8}$ kg/s di gas
EPA-435/R-95-017 novembre 1995, average emission factors, per connessioni convoglianti gas, tab 2-4 (valori per composti organici)	$2 \cdot 10^{-4}$ kg/h = $5,6 \cdot 10^{-8}$ kg/s
Misure Marchi	$1,85 \cdot 10^{-3}$ kg/y = $6 \cdot 10^{-11}$ kg/s come HCl

Risulta chiaro dai dati in tabella che applicare i fattori di emissione al caso specifico potrebbe portare ad una sovrastima delle emissioni.

Per la stima delle emissioni “fisiologiche” (ED), non essendo possibile un monitoraggio puntuale su tutte le sorgenti di potenziale emissione, è stato applicato il valore riscontrato dai campionamenti a spot a tutte le flange sulle linee convoglianti HCl in soluzione al 32-33%, tutte generalmente DN50-80 e pressione variabile da 0 a 3 bar(g). Ai valori trovati dai campionamenti non è stato sottratto il back ground che, dai monitoraggi ambientali, vale il 5-10% del valore misurato.

I dati sono stati applicati ad un totale di 500 flange ottenendo il seguente risultato

$$\underline{\text{ED accoppiamenti}} = 1 \text{ kg/anno}$$

L'emissione fuggitiva può derivare da versamenti di liquido comunque convogliato all'unità di trattamento degli scarichi (perdita dentro bacini direttamente collegati all'unità di trattamento degli scarichi o perdita lungo le strade con immissione nella rete delle acque piovane e quindi sequestro

03 marzo 2010

nelle vasche finali). Ne consegue che una EF della fase liquida determina solamente una EF gas per evaporazione.

Per il computo delle EF da flange si è proceduto ad una analisi statistica delle perdite dagli accoppiamenti flangiati, ai tempi di intervento prima di convogliare il flusso nel sistema di trattamento delle emissioni fuggitive e quindi al calcolo della portata emessa considerando un foro equivalente. EF da operazioni di manutenzione risultano assenti in quanto la fase di manutenzione avviene con impianto bonificato.

- Statisticamente negli ultimi anni da accoppiamenti flangiati non si sono verificate perdite ma dato che l'evento risulta credibile (RdS 2008) si computeranno nel seguito 2 perdite l'anno anche per apprezzarne l'eventuale valore.
- Il tempo di intercetto della perdita ed arresto dell'emissione, vista la presenza di pH metri allarmati e di analizzatori ambientali allarmati e visto l'addestramento del personale può essere considerato di 10' per intercettazione e 20' per soppressione.
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.3.1. – stima delle dimensioni dei fori di emissione dovuti a guasti – il foro equivalente ipotizzabile in una flangia con guarnizione classica risulta essere di 2,5 mm².
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.4.2.1 – portata di liquido – viene quantifica l'emissione; e secondo la formula 4.5.2 se ne calcola l'evaporazione per definire l'emissione gassosa.
 - o Portata di liquido che fluisce dal foro:

$$Q_t = c \cdot A \left[2 \cdot \rho_{liq} (P - P_a) \right]^5$$

dove:

$c = 0,8$, coefficiente di efflusso

$A = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$

$P = 401325 \text{ Pa(a)}$

$P_a = 101325 \text{ Pa(a)}$

$\rho_{liq} = 1160 \text{ kg/m}^3$

Da cui: $Q_t' = 0,053 \text{ kg/s}$

- o Quantità di liquido che fuoriesce fino all'intercettazione:

$$Q_t = 0,053 \times 60 \times 10' = 32 \text{ kg (27 litri)}$$

- o Superficie della pozza considerando 5 mm di spessore:

$$S = 27 / 1000 / (5 \cdot 10^{-3}) = 5,4 \text{ m}^2$$

- o Calcolo l'evaporazione mediante la formula 4.5.2:

03 marzo 2010

$$Q_g = A \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot w^{0,78} \cdot r_{eq}^{-0,11} \frac{M \cdot P_a}{R \cdot T} \ln \left(1 + \frac{P_v}{P_a - P_v} \right)$$

dove:

A = area della pozza = 5,4 m²

w = velocità del vento = 2 m/s

r_{eq} = raggio equivalente della pozza = 1,31 m

M = 36 kg/kmol

T = 323 K

P_v = tensione di vapore del HCl sulla soluzione a 50°C = 20000 Pa

Da cui: Q_g = 5,4 10⁻³ kg/s

- Calcolo dell'EF annua da due perdite intercettate e sopresse in 30':

$$EF = 5,4 \cdot 10^{-3} \cdot 60 \cdot 30' \cdot 2 = 19,4 \text{ kg/anno}$$

Risultati:

ED flange = 1 kg/anno

EF flange = 19,4 kg/anno

03 marzo 2010

2.2. Emissione diffuse/fuggitive interno al fabbricato forni

All'interno del fabbricato dei forni SK il computo delle emissioni diffuse è stato fatto a livello globale misurando la concentrazione delle polveri e dell'HCl all'uscita dell'abbaino di aerazione posto sulla sommità del fabbricato. Di seguito le concentrazioni riscontrate, ritenute medie nelle 24 ore:

C polveri =

1,4 mg/m³ (aeratore zona centrale del fabbricato)

0 (aeratore zona estrema ovest)

C HCl =

0 (aeratore zona estrema ovest)

0,8 (aeratore zona centrale verso est)

1,4 (aeratore zona centrale)

I valori riscontrati dimostrano che le concentrazioni più elevate si trovano al centro del fabbricato mentre arrivano a zero alle estremità. Suddividendo in 5 zone l'aeratore (2 estremi, 1 centro e 2 zone intermedie) otteniamo una media:

$$C \text{ HCl} = (1,4 + 0,8 + 0,8 + 0 + 0) / 5 = 0,6 \text{ mg/m}^3.$$

La stessa analisi si può effettuare con le misure delle polveri:

$$C \text{ polveri} = (1,4 + 0 + 0) / 3 = 0,5 \text{ mg/m}^3.$$

La portata dovuta all'effetto "camino" dovuto al gradiente di temperatura è stata calcolata mediante le correlazioni proposte nella guida CEI 31-35 e di seguito sviluppate.

Formula GB.6.3.3.

[14]

Calcolo della portata di ventilazione naturale dovuta alla differenza di temperatura (Q_{at})

Valida per ambienti chiusi (edifici o locali) con aperture di ventilazione in alto (A_1 e A_3) e in basso (A_2 e A_4) poste su due lati opposti dell'ambiente (edificio, locale), A_1 e A_2 su un lato, A_3 e A_4 sul lato opposto.

$$Q_{at} = c_s \cdot A_{at} \left[\frac{2 (T_i - T_e) \cdot g \cdot L}{T_{ie}} \right]^{0,5}$$

dove:

$$c_s = 0,65$$

$$\frac{1}{A_{at}^2} = \frac{1}{(A_1 + A_2)^2} + \frac{1}{(A_3 + A_4)^2}$$

03 marzo 2010

$$A_1 = A_3 = 16 \text{ m}^2$$

$$A_2 = A_4 = 1 \text{ m}^2$$

$L = 8 \text{ m}$, differenza di altezza tra le aperture in basso ed in alto

$T_i = 21^\circ\text{C} = 294 \text{ K}$, temperatura interna a livello neutro (da indagini ambientali)

$T_e = 15^\circ\text{C} = 288 \text{ K}$, temperatura esterna media (da indagini ambientali)

$T_{ie} = 291 \text{ K}$, media tra la temperatura esterna e quella interna

Risultato:

$$A_t = 12 \text{ m}^2$$

$$Q_{at} = 14 \text{ m}^3/\text{s}$$

Mediante l'anemometro è stato possibile misurare la velocità effettiva nelle condizioni invernali ($T_i = 21^\circ\text{C} = 294 \text{ K}$, $T_e = 5^\circ\text{C} = 278 \text{ K}$, $T_{ie} = 286 \text{ K}$):

$v = 0,25 \text{ m/s}$ (media delle misure)

$$Q_{\text{effettiva}} = 0,25 \times 16 \times 2 = 8 \text{ m}^3/\text{s} \text{ (condizioni invernali)}$$

La portata calcolata nelle stesse condizioni di temperatura risulterebbe di $Q_{\text{calc}} = 23 \text{ m}^3/\text{s}$. Mediante questa è possibile calcolare il parametro di efflusso corretto che tiene conto dell'ambiente reale interno ed esterno:

$$c_s = Q_{\text{eff}} \times 0,65 / Q_{\text{calc}} = 0,226$$

Con questo fattore pratico ricalcoliamo Q_{at} medio estate inverno:

$$Q_{at} = 14 / 0,65 \times 0,226 = 4,87 \text{ m}^3/\text{s}$$

Da questo dato è possibile stimare la portata di polveri e gas HCl emessi in un anno:

$$\underline{ED \text{ polveri} = 0,5 \text{ mg/m}^3 \times 4,87 \text{ m}^3/\text{s} \times 3600 \times 8760 = 80 \text{ kg/anno}}$$

$$\underline{ED \text{ HCl} = 0,6 \text{ mg/m}^3 \times 4,87 \text{ m}^3/\text{s} \times 3600 \times 8760 = 90 \text{ kg/anno}}$$

2.3. Emissione diffuse/fuggitive dai tini di reparto

In questa zona è stata fatta una indagine puntuale che ha portato dei valori per gli accoppiamenti flangiati (già computati assieme alle flange, vedi par 2.1) ed a valori nulli sugli accoppiamenti flangiati nei tini di reparto.

03 marzo 2010

2.4. Emissione da serbatoi stoccaggio acido cloridrico (gas HCl e liquido)

Fase gas:

I serbatoi di stoccaggio dell'acido cloridrico sono polmonati in modo naturale ad una colonna di abbattimento. L'emissione fisiologica di gas dagli accoppiamenti flangiati è già computata al par. 2.1.

L'EF può avvenire dalla rottura di serbatoi oppure dalla perdita da un accoppiamento flangiato che può avvenire nella fase gas oppure nella fase liquida. Per l'EF di gas dall'evaporazione della fase liquida si veda il par. successivo. EF da operazioni di manutenzione risultano assenti in quanto la manutenzione avviene con impianto bonificato. Si conclude che EF gas da questa unità sono nulle.

Fase liquida:

Per la fase liquida l'ED risulta nulla mentre l'emissione fuggitiva può derivare da versamenti di liquido nei bacini di contenimento convogliati all'unità di trattamento. Ne consegue che una EF della fase liquida determina solamente una EF gas per evaporazione.

- Statisticamente negli ultimi anni da accoppiamenti flangiati non si sono verificate perdite ma dato che l'evento risulta credibile (RdS 2008) si computeranno nel seguito 2 perdite l'anno anche per apprezzare il dato risultante.
- Il tempo di intercetto della perdita ed arresto dell'emissione, vista la presenza di analizzatori ambientali allarmati e visto l'addestramento del personale può essere considerato di 10' per intercettazione e 20' per soppressione.
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.3.1. – stima delle dimensioni dei fori di emissione dovuti a guasti – il foro equivalente ipotizzabile in una flangia con guarnizione classica risulta essere di 2,5 mm².
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.4.2.1 – portata di liquido – viene quantifica l'emissione; e secondo la formula 4.5.2 se ne calcola l'evaporazione per definire l'emissione gassosa.
 - o Portata di liquido che fluisce dal foro:

$$Q_t = c \cdot A \left[2 \cdot \rho_{liq} (P - P_a) \right]^5$$

dove:

c = 0,8, coefficiente di efflusso

A = 2,5 10⁻⁶ m²

03 marzo 2010

$$P = 10 \text{ m} \times 1160 \times 9,8 + 101325 = 215121 \text{ Pa(a)}$$

$$P_a = 101325 \text{ Pa(a)}$$

$$\rho_{\text{liq}} = 1160 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Da cui: } Q_t' = 0,033 \text{ kg/s}$$

- Quantità di liquido che fuoriesce fino all'intercettazione:

$$Q_t = 0,033 \times 60 \times 10' = 20 \text{ kg (17 litri)}$$

- Superficie della pozza considerando 5 mm di spessore:

$$S = 17 / 1000 / (5 \cdot 10^{-3}) = 3,4 \text{ m}^2$$

- Calcolo l'evaporazione mediante la formula 4.5.2:

$$Q_g = A \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot w^{0,78} \cdot r_{\text{eq}}^{-0,11} \frac{M \cdot P_a}{R \cdot T} \ln \left(1 + \frac{P_v}{P_a - P_v} \right)$$

dove:

$$A = \text{area della pozza} = 3,4 \text{ m}^2$$

$$w = \text{velocità del vento} = 2 \text{ m/s}$$

$$r_{\text{eq}} = \text{raggio equivalente della pozza} = 1,04 \text{ m}$$

$$M = 36 \text{ kg/kmol}$$

$$T = 323 \text{ K}$$

$$P_v = \text{tensione di vapore del HCl sulla soluzione a } 50^\circ\text{C} = 20000 \text{ Pa}$$

$$\text{Da cui: } Q_g = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$$

- Calcolo dell'EF annua da due perdite intercettate e sopresse in 30':

$$\underline{EF = 3,5 \cdot 10^{-3} * 60 * 30' * 2 = 12,6 \text{ kg/anno}}$$

03 marzo 2010

2.5. Emissione operazioni di carico HCl in autobotte (gas e liquido)

La fase di carico avviene con aspirazione in circuito chiuso. L'operazione è presidiata dall'operatore ed esistono sistemi di blocco del carico che evitano la tracimazione di liquido. Ne consegue che ED di gas e di liquido sono nulle per questa unità.

Unica fonte di emissione è l'EF durante la fase di chiusura del boccaporto che segue la fase di carico. Questa fase prevede lo spostamento del sistema di aspirazione e la chiusura del boccaporto e dura al massimo 5 secondi.

Per il computo dell'EF da questa fase si stimerà l'emissione nei 5 secondi mediante le formule riportate nella guida CEI 31-35, par. GB.4.5.7 – *“Portata di evaporazione dalla superficie di un liquido non lambita dall'aria di ventilazione dell'ambiente in contenitore aperto avente l'area dell'apertura verso l'ambiente (B) minore dell'area della superficie del liquido (A) e la sezione (forma) del contenitore nel tragitto (h_d) da A a B che diminuisce costantemente.”*

$$Q_g = 28 \cdot c_d \cdot \frac{P_a \cdot 10^{-5}}{R \cdot T} \ln \left(\frac{P_a}{P_a - P_v} \right) \cdot M \cdot k_F$$

Dove:

c_d = coefficiente di diffusione HCl nell'aria = 0,732 m²/h

k_F = fattore di forma che dipende dalla geometria del sistema

D_A = diametro equivalente della superficie del liquido dentro l'autobotte: ad autobotte piena possiamo considerare una superficie 6 m x 1 m = 6 m² avente diametro equivalente di 2,77 m

D_B = diametro del bocchello di carico = 0,6 m

h_D = distanza tra le due superfici = 0,5 m

Verifica: $h_D = 0,5 < (D_A - D_B)/4 = 0,54$? si.

Allora applico la

$$k_F = \frac{6,28}{(0,5 \cdot D_b)^{-1} - [(0,5 \cdot D_b) + (2 \cdot h_d)]^{-1}}$$

$k_F = 2,45$

$Q_g = 1,5 \cdot 10^{-4}$ kg/s

Considerando 1 operazione al giorno per 5 gg/settimana per 50 settimana / anno:

$$\underline{EF = 0,19 \text{ kg/anno}}$$

03 marzo 2010

2.6. Polveri KCl / K₂SO₄ da movimentazione sfusi sotto i capannoni

Per la stima delle ED delle polveri immesse in atmosfera dalla movimentazione degli sfusi sotto i capannoni è stata eseguito un monitoraggio della concentrazione in prossimità degli accessi agli stessi che costituiscono una sezione di possibile fuoriuscita di polveri;

C1 = 0,56 mg/m³ (diffusa in prossimità dell'accesso al cap. 3)

C2 = (1,23 + 1,6)/2 = 1,415 mg/m³ (diffusa in prossimità degli aeratori superiori)

C3 = 4,33 mg/m³ (fuggitiva accesso cap. 3)

ED da accessi e da aeratori superiori

Aeratori

Le velocità del vento calcolate nella zona aeratori sono:

$$vv = 0,2 / 0,4 \text{ m/s} = \text{med. } 0,3 \text{ m/s}$$

Superficie d'uscita d'aria per ogni capannone

$$A = 2 \times 0,5 \times 50 = 50 \text{ m}^2$$

Portata d'aria:

$$Q = vv \times A = 15 \text{ m}^3/\text{s}$$

La concentrazione riscontrata risulta C2 = 1,415 mg/m³ in prossimità della zona movimentazione che arriva a 0 nella zona stoccaggio.

Mediando ed ipotizzando che la concentrazione cali linearmente lungo il capannone abbiamo la concentrazione media:

$$C2' = (1,415 + 0) / 2 = 0,71 \text{ mg/m}^3$$

Portata emissione polveri:

$$m = C2' \times Q = 0,71 \times 15 = 10,65 \text{ mg/s}$$

continua per 8760 ore / anno e su 5 capannoni:

$$ED2 = 10,65 \cdot 10^{-6} \times 3600 \times 8760 \times 5 = 1,7 \text{ t/anno}$$

Accessi

Le velocità del vento calcolate nella zona accessi:

$$vv = 0,06 / 0,42 \text{ m/s} = \text{med. } 0,24 \text{ m/s}$$

Superficie d'uscita d'aria

$$A = 30 \text{ m}^2$$

Portata d'aria:

22.03.2010 - emissione documento definitivo

03 marzo 2010

$$Q = vv \times A = 7,2 \text{ m}^3/\text{s}$$

La contrazione riscontrata risulta $C1 = 0,56 \text{ mg}/\text{m}^3$ in prossimità dell'accesso al cap. 3.

Portata emissione polveri:

$$m = C1 \times Q = 0,56 \times 7,2 = 4 \text{ mg/s}$$

continua per 8760 ore / anno:

$$ED1 = 4 \cdot 10^{-6} \times 3600 \times 8760 = 0,13 \text{ t/anno}$$

Totale emissioni diffuse dai capannoni:

$$\underline{ED \text{ polveri} = 2 \text{ t/anno}}$$

Emissioni fuggitive

Emissioni fuggitive si possono verificare per cattivo funzionamento dei sistemi di aspirazione delle polveri o per perdite da tenute meccaniche. Quest'ultimo caso, ritenuto il più gravoso, è stato simulato riscontrando una emissione fuggitiva $C3 = 4,33 \text{ mg}/\text{m}^3$ all'accesso del cap. 3.

$$vv = 0,06 / 0,42 \text{ m/s} = \text{med. } 0,24 \text{ m/s};$$

$$A = 6 \times 5 = 30 \text{ m}^2$$

$$Q = vv \times A = 7,2 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$C1 = 4,33 \text{ mg}/\text{m}^3$$

$$m = Q \times C1 = 7,2 \times 4,33 = 31,2 \text{ mg/s}$$

eventi / anno = 10

durata = 24 ore

$$\underline{EF = 31,2 \cdot 10^{-6} \times 3600 \times 24 \times 10 = 27 \text{ kg/anno}}$$

03 marzo 2010

2.7. Riepilogo EF / ED da fase 2

<i>Pos.</i>	<i>DESCRIZIONE</i>	<i>TIPO</i>	<i>STATO</i>	<i>EMISSIONE</i>	<i>Kg/anno Parte storica 2009</i>	<i>Kg/anno alla cap produttiva</i>
2.1	Flange su tubazioni convoglianti HCl soluzione	HCl	G	D	1	1
				F (*)	19	19
2.2	Emissioni dall'interno fabbricato forni	HCl	G	D	90	90
				F	0	0
		polvere	G	D	80	90
				F	0	0
2.3	Emissione da zona tini di reparto	HCl	G	D	Assieme a 2.1	Assieme a 2.1
				F	0	0
2.4	Serbatoi stoccaggio HCl	HCl	G	D	Assieme a 2.1	Assieme a 2.1
				F (*)	13	13
2.5	Emissione da operazione di carico HCl	HCl	G	D	0	0
				F	0,2	0,2
2.6	Emissione da movimentazione polvere sotto i capannoni			D	2000 kg	2000 kg
				F (*)	27	27

(*) emissione stimata in base a frequenze di accadimento.

03 marzo 2010

3. FASE 3 – IMPIANTO PRODUZIONE POLICLORURO DI ALLUMINIO 18%

Prodotti trattati e possibili inquinanti

Acido solforico (l), Acido cloridrico (l,g), allumina idrata (s), policloruro di alluminio (l).

Variabili di processo fondamentali:

Pressione massima dei gas: 6,0 bar(g) (gas HCl)

Pressione massima dei liquidi: 6 bar(g) (acido cloridrico, PAC)

Temperature massime dei gas: 170°C (gas HCl)

Temperature massime dei liquidi: 170°C (acido cloridrico, PAC)

Azioni in atto per ridurre lo scenario emissivo:

Di seguito vengono elencate le azioni in atto al momento della redazione del presente studio:

- presenza di un programma specifico di ispezione, manutenzione e sostituzione di apparecchi, linee, guarnizioni, ecc. (programma RegMan) che per questo impianto è in fase di sviluppo.
- le fonti di emissione diffusa importanti sono convogliate in continuo ad un sistema dedicato di trattamento dei gas.
- controllo continuo dello stato delle emissioni ad opera degli operatori.

03 marzo 2010

3.1. Emissione da flange HCl linee di trasferimento

Per la stima si fa riferimento alla metodologia già applicata nel par. 2.1 dell'impianto SK.
Considerando lo stesso numero di flange:

Risultati:

ED flange = 1 kg/anno

EF flange = 19,4 kg/anno

3.2. Emissione da flange reattori nella fase in pressione

Per il computo delle emissioni dagli accoppiamenti flangiati è stata fatta una campagna di monitoraggio seguendo per quanto possibile il metodo riportato al par. 4.2 della linea guida EPA-435/R-95-017 novembre 1995.

Il valore medio risultante dai campionamenti fatti è stato confrontato con i valori che generalmente si trovano in letteratura per verificare l'applicabilità o meno dei modelli proposti (es. fattori di emissione).

<i>Riferimento</i>	<i>Valore</i>
CEI 31-35 1999-01, tab. GB 3.2.1, emissioni strutturali - dati statistici, per connessioni flangiate convoglianti gas.	$1,9 \cdot 10^{-8}$ kg/s
EPA-435/R-95-017 novembre 1995, average emission factors, per connessioni convoglianti gas, tab 2-4 (valori per composti organici)	$2 \cdot 10^{-4}$ kg/h = $5,6 \cdot 10^{-8}$ kg/s
Misure Marchi	$2,6 \cdot 10^{-10}$ kg/s

Risulta chiaro dai dati in tabella che applicare i fattori di emissione al caso specifico potrebbe portare ad una sovrastima delle emissioni.

03 marzo 2010

Per la stima delle emissioni “fisiologiche” (ED), non essendo possibile un monitoraggio puntuale su tutte le sorgenti di potenziale emissione è stato applicato il valore trovato per una singola flangia DN600 alle 40 flange poste sopra i reattori senza distinzioni di DN (DN medio 150-200)
Inoltre è stato considerato in via cautelativa un funzionamento continuo per 8760 ore/anno.

Risultato:

$$\underline{ED = 40 \times 8760 \times 2,6 \cdot 10^{-10} \times 3600 = 0,32 \text{ kg/anno}}$$

Per il computo delle EF da flange si è proceduto ad una analisi statistica delle perdite dagli accoppiamenti flangiati ed ai tempi di intervento e quindi al calcolo della portata emessa considerando un foro equivalente. EF da operazioni di manutenzione risultano assenti in quanto la fase di manutenzione avviene con impianto bonificato oppure con impianto sotto aspirazione.

- Statisticamente negli ultimi anni da accoppiamenti flangiati si sono verificate mediamente 2 perdite l'anno.
- Il tempo di intercetto della perdita e depressurizzazione del sistema cautelativamente può essere considerato di 2 ore.
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.3.1. – stima delle dimensioni dei fori di emissione dovuti a guasti – il foro equivalente ipotizzabile in una flangia con guarnizione classica risulta essere di 2,5 mm². Nei 20 anni di esercizio dell'impianto, vista l'esperienza ed il continuo controllo dello stato dei giunti di tenuta (anche per preservare la vetrificazione dei reattori), fori di queste dimensioni non si sono mai verificati. Nel calcolo verrà considerato un foro equivalente a 1 mm².
- Secondo guida CEI 31-35 par. G.B.4.1. – portata di gas in singola fase – viene quantifica l'emissione.

- o Definisco il flusso mediante la relazione:

$$\frac{P_a}{P} \leq \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

- o $P_a/P = 101325 / 301325 = 0,34$
- o $\gamma = 1.34$
- o L'espressione a destra vale = 0,539
- o dunque la relazione è verificata: il regime è turbolento ed il flusso è sonico
- o $\phi = 1$ (per flusso sonico)

03 marzo 2010

$$\beta = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}$$

- $\beta = 6,88$
- Calcolo Q_g mediante la:

$$Q_g = \varphi \cdot c \cdot A \left[\gamma \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^\beta \right]^{0,5} \frac{P}{\left(R \frac{T}{M} \right)^{0,5}}$$

Dove:

$c = 0,8$ (fattore di efflusso)

$A = 1 \text{ mm}^2 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$

$T = 443 \text{ K}$ (temperatura di efflusso)

$P = 301325 \text{ Pa}$ (media nel tempo)

$R = 8314 \text{ J/kmol.K}$

$M = 36,5 \text{ kg/kmol}$ (massa molare media del gas che fluisce)

$Q_g = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$ di gas (HCl) = 1,84 kg/h

- L'emissione fuggitiva annua stimata risulta:

$1,84 \text{ kg/h} \times 2 \text{ h/occ} \times 2 \text{ occ/anno} = 7,34 \text{ kg/anno}$

Risultati

Accoppiamenti flangiati gas HCl:

ED = 0,32 kg/anno

EF = 7,34 kg/anno

03 marzo 2010

3.3. Emissione polveri da movimentazione allumina

Per la stima delle ED delle polveri immesse in atmosfera dalla movimentazione dell'allumina sotto il capannone di stoccaggio è stata eseguito un monitoraggio della concentrazione in prossimità dell'accesso allo stesso; $C = 0,3 \text{ mg/m}^3$.

Si stima la portata dell'aria mediante il "calcolo della ventilazione naturale per effetto della spinta del vento [guida CEI 31-35, par. GB.6.2, formula 6.2.1] e senza utilizzare fattori di riduzione dovuti all'ambiente circostante si prende in considerazione una portata del vento:

$$w = 0,5 \text{ m/s}$$

Considerando l'apertura frontale de capannone:

$$A = 20 \times 8 = 160 \text{ m}^2, \text{ superficie aperta}$$

$$Q_{aw} = 0,025 A w = 2 \text{ m}^3/\text{s}, \text{ portata d'aria}$$

Dunque la portata di polveri emessa risulterà pari a:

$$m = Q_{aw} C = 2 \times 0,3 = 0,6 \text{ mg/s} = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ kg/h}$$

distribuita 8760 ore / anno:

$$\underline{ED = 8760 \times 2,16 \cdot 10^{-3} = 19 \text{ kg/anno}}$$

3.4. Emissione da operazioni di carico

Il PAC ha tensione di vapore di HCl trascurabile; nonostante ciò gli automezzi utilizzati per il carico del PAC potrebbero essere stati utilizzati per trasportare HCl. Quindi in via del tutto cautelativa si considererà le emissioni come se avvenissero nel carico di HCl.

La fase di carico avviene con aspirazione in circuito chiuso. L'operazione è presidiata dall'operatore ed esistono sistemi di blocco del carico che evitano la tracimazione di liquido. Ne consegue che ED di gas e di liquido sono nulle per questa unità.

Unica fonte di emissione è l'EF durante la fase di chiusura del boccaporto che segue la fase di carico. Questa fase prevede lo spostamento del sistema di aspirazione e la chiusura del boccaporto e dura al massimo 5 secondi. Come riportato al par. 2.5:

$$Q_g = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$$

Alla capacità produttiva di 32000 t/anno, considerando 4,6 operazioni al giorno per 5 gg/settimana per 50 settimana / anno:

$$\underline{EF = 0,9 \text{ kg/anno}}$$

Che in condizioni di normale produzione passano a 0,8 kg/anno

03 marzo 2010

3.7. Riepilogo EF / ED da fase 3

<i>Pos.</i>	<i>DESCRIZIONE</i>	<i>TIPO</i>	<i>STATO</i>	<i>EMISSIONE</i>	<i>Kg/anno Parte storica 2009</i>	<i>Kg/anno alla cap produttiva</i>
3.1	Flange su tubazioni convoglianti HCl soluzione	HCl	G	D	1	1
				F (*)	19	19
3.2	Flange su reattori in pressione	HCl	G	D	0,3	0,3
				F (*)	7	7
3.3	Movimentazione allumina	polvere	P	D	19	19
				F (*)	-	-
3.4	HCl da operazione di carico	polvere	P	D	-	-
				F	1	1

(*) emissione stimata in base a frequenze di accadimento.

03 marzo 2010

4. FASE 4 – IMPIANTO PRODUZIONE POLICLORURO DI ALLUMINIO 10%

Questa fase si compone essenzialmente nella movimentazione del carbonato di sodio e nella dissoluzione dello stesso in acqua; successivamente questa soluzione costituisce il solvente per il PAC al 18% ottenendo il PAC al 10%.

Nella fase di stoccaggio e movimentazione del carbonato di sodio in polvere non vi sono emissioni diffuse o fuggitive in quanto le operazioni avvengono sotto aspirazione e filtrazione dell'aria spostata. Le fasi successive sono semplicemente delle dissoluzioni in acqua che avvengono in locale chiuso.

Si conclude che ED ed EF per questa fase dello stabilimento sono nulle.

5. ATTIVITA' CONNESSE

Sono state prese in considerazioni anche le altre sezioni dello stabilimento connesse alle fasi principali di produzione. Ad esempio gli impianti di trattamento dell'acqua attinta e scaricata, l'impianto di compressione dell'aria per la rete di stabilimento, le varie movimentazioni di materiali, ecc.

Nessuna di queste fasi comporta EF e ED.

03 marzo 2010

6. CONCLUSIONI

Il presente lavoro è stato svolto al fine di calcolare e stimare le emissioni diffuse e fuggitive dello Stabilimento mediante le migliori metodologie disponibili di indagine, misura e calcolo.

Nella maggior parte dei casi è stato possibile ottenere dei valori di emissione annua mediante misure dirette (campionamenti e misure di velocità); in altri casi si è reso necessario ricorrere a metodi semiempirici per applicare le misure ai numerosi punti di potenziale emissione (campionamenti su alcuni punti e poi costruzioni di leggi semiempiriche per applicare i valori ottenuti ad altri punti non monitorati); in altri ancora si è reso necessario applicare dei metodi di calcolo (impossibilità o difficoltà di misura diretta).

Lo Stabilimento si avvale delle seguenti misure per ridurre l'impatto ambientale derivante da emissioni fuggitive e diffuse:

- esiste un programma specifico di ispezione, manutenzione e sostituzione di apparecchi, linee, guarnizioni, ecc. (programma RegMan);
- vengono utilizzati giunti di tenuta (guarnizioni e baderne) e dove possibile valvole, certificati secondo i metodi TA Luft e VDi per il contenimento delle emissioni;
- materiali, giunti di tenuta e tenute sono scelti in base alle migliori tecnologie disponibili (letteratura: Handbook of sulphuric acid Manufacturing; fornitori con esperienza nel settore: Ballestra e MECS per tecnologie, Lewis e Glynwed per le pompe, Garlock per guarnizioni e valvole a farfalla, ecc.)
- nella maggior parte dei casi esiste la possibilità di convogliamento delle emissioni fuggitive al sistema di trattamento dei gas di coda;
- le fonti di emissione diffusa importanti sono convogliate in continuo al sistema di trattamento dei gas (ad esempio sono in aspirazione i serbatoi per il contenimento di liquidi con una certa tensione di vapore – oleum, acido cloridrico ed acido solforico ad alta temperatura; sono captate ed abbattute le emissioni derivanti dai trasferimenti di polveri e di liquidi e soprattutto le fasi di caricamento delle autobotti).
- c'è un controllo continuo dello stato delle emissioni ad opera degli operatori;
- vi sono rilevatori di HCl ed SO₂ posti attorno agli impianti che possono evidenziare eventuali perdite anomale;

03 marzo 2010

- vi sono pH metri nei bacini di contenimento dei serbatoi e nei cunicoli per segnalare prontamente eventuali perdite di oleum (e quindi rilascio di SO₃ gas);
- le operazioni di manutenzione avvengono sempre con sezioni bonificate e dove applicabile sotto aspirazione;
- esiste un programma di monitoraggio ambientale già in atto per ex legge 626 che può mettere in evidenza eventuali emissioni anomale da molti dei punti analizzati nel presente lavoro.

Il lavoro ha messo in evidenza che a livello generale le emissioni diffuse e fuggitive sono trascurabili se riferite alle emissioni convogliate autorizzate per lo stesso inquinante. Si vedano le tabelle riassuntive per ogni fase.

Le uniche fonti che, dopo l'analisi dettagliata, risultano meno trascurabili sono le polveri di cloruro e solfato di potassio che fuoriescono dai capannoni di stoccaggio. Queste derivano principalmente dalla movimentazione degli sfusi con pala meccanica sia nella fase di scarico dei camion sia nella fase di carico degli stessi e di carico della tramoggia di stoccaggio del cloruro di potassio.

Azioni migliorative che si prevede di mettere in atto entro il 2011

- parziale chiusura dell'aeratore nella zona movimentazione sfusi con il seguente beneficio:
 - o eliminazione della fuoriuscita nella zona di maggior movimentazione;
 - o riduzione del volume d'aria spostata (nel rispetto dei ricambi d'aria oraria previsti per l'attività)
- inserimento bandelle in PVC sulla tramoggia di carico del cloruro di potassio con il seguente beneficio:
 - o miglioramento del convogliamento delle polveri al sistema di aspirazione

A seguito di questi interventi si stima una riduzione dell'emissione annua di polveri da questa unità superiore al 50% (da 2 t/anno a < 1 t/anno). A valle delle modifiche verrà ripetuta la campagna di monitoraggio.